

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Januar 2004 (29.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/009607 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 7/14

(DE). BAUER, Andreas [AT/DE]; Brudermühlstrasse 50,
81371 München (DE). SENDEN, Diana [AT/DE]; In den
Grüben 157, 84489 Burghausen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006204

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juni 2003 (12.06.2003)

(74) Anwälte: FRITZ, Helmut usw.; Wacker-Chemie
GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737
München (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, PL, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 32 663.0 18. Juli 2002 (18.07.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US*): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Sei-
del-Platz 4, 81737 München (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): KORNEK, Thomas
[DE/DE]; Badhöringer Strasse 17, 84489 Burghausen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CONTINUOUS PRODUCTION OF ORGANOSILANES

(54) Bezeichnung: KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG VON ORGANOSILANEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the continuous production of silane of general formula (I) $R^6R^5CH-R^4CH-SiR^1R^2R^3$ (I), whereby silane of general formula (II) $HSiR^1R^2R^3$ (II), is continuously reacted with alkene of general formula (III) $R^6R^5CH=CHR^4$ (III), in the presence of an iridium compound of general formula (IV) as a catalyst $[(diene)IrCl]_2$ (IV), and free diene as a cocatalyst. The reaction temperature is between 30 and 200° C, the reaction pressure is between 0.11 and 50.0 Mpa, and $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R$ and diene have the designations cited in patent claim 1.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Silan der allgemeinen Formel (I) $R^6R^5CH-R^4CH-SiR^1R^2R^3$ (I), bei dem Silan der allgemeinen Formel (II) $HSiR^1R^2R^3$ (II), mit Alken der allgemeinen Formel (III) $R^6R^5CH=CHR^4$ (III), in Gegenwart von Iridiumverbindung der allgemeinen Formel (IV) als Katalysator $[(Dien)IrCl]_2$ (IV), und freiem Dien als Cokatalysator kontinuierlich umgesetzt wird, wobei die Reaktionstemperatur 30-200° C und der Reaktionsdruck 0,11-50,0 Mpa betragen and wobei $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R$ und Dien die Bedeutungen aus Anspruch 1 aufweisen.

BEST AVAILABLE COPY



WO 2004/009607 A1

Kontinuierliche Herstellung von Organosilanen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Organosilanen über Hydrosilylierung in
5 Gegenwart einer Iridiumverbindung als Katalysator und freiem Dien als Cokatalysator.

Substituierte Alkylsilane sind von enormem wirtschaftlichen Interesse für eine Vielzahl von Bereichen. Sie werden
10 eingesetzt z.B. als Haftvermittler oder als Vernetzer.

Die Platin- bzw. Rhodium-katalysierte Hydrosilylierung von ungesättigten Verbindungen ist bereits vielfach untersucht worden. Die Produktausbeuten sind oft mit 20 bis 45% sehr
15 niedrig, was auf erhebliche Nebenreaktionen zurückzuführen ist.

Iridium-Katalysatoren mit Dienliganden werden gemäss US-A-4658050 bei der Hydrosilylierung von Allylverbindungen mit Alkoxy-substituierten Silanen verwendet. JP-A-07126271
20 beschreibt die Hydrosilylierung von Allylhalogeniden mit Chlorodimethylsilan in Anwesenheit von Iridium-Katalysatoren mit Dienliganden. Nachteile dieser Verfahren sind entweder mäßige Ausbeuten, eine unwirtschaftlich hohe Katalysator-Konzentration und/oder eine sehr kurze Lebensdauer des
25 Katalysators. In EP-A-1156052 und DE-C-10053037 wird zwar der Zusatz von zusätzlichen Dienliganden zur Verlängerung der Katalysator-Lebensdauer beschrieben, doch handelt es sich in allen genannten Fällen um diskontinuierliche Prozesse, die sowohl wirtschaftlich als auch aufgrund des stark exothermen
30 Charakters von Hydrosilylierungsreaktionen verfahrens- und sicherheitstechnisch (Gefahr des „Einschlafens“ der Reaktion und späterem „Wiederanspringens“ unter plötzlicher extrem hoher

Wärme- und Druckentwicklung) sehr ungünstige Voraussetzungen beinhalten.

Die Aufgabe war es daher, ein Verfahren zu entwickeln, welches
 5 neben hohen Produktausbeuten und -reinheiten insbesondere den Aspekten der ökonomischen und vor allem verfahrens- und sicherheitstechnischen Belangen Rechnung trägt. Diese Aufgabe konnte durch die vorliegende Erfindung gelöst werden.

10 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Silan der allgemeinen Formel I



15 bei dem Silan der allgemeinen Formel II



mit Alken der allgemeinen Formel III

20



in Gegenwart von Iridiumverbindung der allgemeinen Formel IV als Katalysator

25



und freiem Dien als Cokatalysator kontinuierlich umgesetzt wird, wobei

30 R^1 , R^2 , R^3 einen einwertigen Si-C gebundenen, gegebenenfalls halogensubstituierten C_1 - C_{18} -Kohlenwasserstoff-, Chlor-, oder C_1 - C_{18} -Alkoxyrest,

R^4 , R^5 , R^6 ein Wasserstoffatom, einen einwertigen
gegebenenfalls mit F, Cl, OR, NR_2 , CN oder NCO
substituierten C_1 - C_{18} -Kohlenwasserstoff-, Chlor-, Fluor-
oder C_1 - C_{18} -Alkoxyrest, wobei jeweils 2 Reste von R^4 , R^5 ,
5 R^6 gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden
sind, einen cyclischen Rest bilden können,

R ein Wasserstoffatom, einen einwertigen C_1 - C_{18} -
Kohlenwasserstoffrest und

Dien eine gegebenenfalls mit F, Cl, OR, NR_2 , CN oder NCO
10 substituierte C_4 - C_{50} -Kohlenwasserstoffverbindung, die
mindestens zwei ethylenische C=C Doppelbindungen
aufweist, bedeuten,
wobei die Reaktionstemperatur 30-200° C und der Reaktionsdruck
0,11-50,0 Mpa betragen.

15

Das kontinuierliche Verfahren liefert das Silan der allgemeinen
Formel I in hohen Ausbeuten und hervorragender Reinheit.

Bei dem Verfahren werden die Zielprodukte der allgemeinen
20 Formel I beim Einsatz von sehr geringen Katalysatormengen in
Ausbeuten von mindestens 95 % bis zu 98 % erhalten. Je nach
Anwendungsgebiet kann deshalb auf eine destillative
Aufarbeitung verzichtet werden.

25 Das Verfahren ist leicht zu kontrollieren und sicher
durchzuführen.

Als technische Ausführungen zur Durchführung des Verfahrens
eignen sich alle üblichen Reaktoren zur kontinuierlichen
30 Reaktionsführung, also z. B. Rohr- und Schleifen-Reaktoren
sowie kontinuierlich betriebene Rühr-Reaktoren.

Bei der Reihenfolge der Dosierung der Reaktionskomponenten sind alle denkbaren Kombinationen möglich, insbesondere können die Komponenten teilweise vorgemischt in den Reaktor eingebracht werden. Vorzugsweise liegt der Katalysator nicht in einer Umgebung von Überschuß an Silan der allgemeinen Formel II gegenüber dem Alken der allgemeinen Formel III vor, da dieser sonst Deaktivierung zeigen kann.

C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffreste R¹, R², R³ bedeuten vorzugsweise Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste. Vorzugsweise weisen R¹, R², R³ höchstens 10, insbesondere höchstens 6 Kohlenstoffatome auf. Vorzugsweise sind R¹, R², R³ geradkettige oder verzweigte C₁-C₆-Alkylreste oder C₁-C₆-Alkoxyreste. Bevorzugte Halogensubstituenten sind Fluor und Chlor. Besonders bevorzugt als R¹, R², R³ sind die Reste Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Phenyl und Vinyl.

Kohlenwasserstoffreste R⁴, R⁵, R⁶ bedeuten vorzugsweise Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste. Vorzugsweise ist höchstens einer von R⁴, R⁵, R⁶ ein Alkoxyrest. Vorzugsweise weisen R⁵, R⁶ höchstens 10, insbesondere höchstens 6 Kohlenstoffatome auf. Vorzugsweise weisen R⁵, R⁶ höchstens 10, insbesondere höchstens 6 Kohlenstoffatome auf. Vorzugsweise sind R⁵, R⁶ geradkettige oder verzweigte C₁-C₆-Alkylreste oder C₁-C₆-Alkoxyreste. Besonders bevorzugt als R⁵, R⁶ sind die Reste Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Chlor und Phenyl.

Vorzugsweise weist Kohlenwasserstoffrest R⁴ höchstens 6, insbesondere höchstens 2 Kohlenstoffatome auf. Besonders bevorzugt als R⁴ sind die Reste Wasserstoff, Methyl, Ethyl.

Vorzugsweise weist Kohlenwasserstoffrest **R** höchstens 6, insbesondere höchstens 2 Kohlenstoffatome auf.

Die als **Dien** eingesetzten Kohlenwasserstoffverbindungen können neben den die ethylenischen C=C Doppelbindungen aufweisenden Moleküleinheiten noch Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aryleinheiten aufweisen. Vorzugsweise weisen die **Diene** 6 bis 12 Kohlenstoffatome auf. Bevorzugt sind mono- oder bicyclische **Diene**. Bevorzugte Beispiele für **Diene** sind Butadien, 1,3-Hexadien, 1,4-Hexadien, 1,5-Hexadien, Isopren, 1,3-Cyclohexadien, 1,3-Cyclooctadien, 1,4-Cyclooctadien, 1,5-Cyclooctadien und Norbornadien.

Das **Dien** im Katalysator der allgemeinen Formel IV und das freie als Cokatalysator dienende **Dien** können gleich oder unterschiedlich sein. Vorzugsweise sind beide **Diene** gleich.

In einem besonders bevorzugten Fall wird als Katalysator der allgemeinen Formel IV $[(\text{Cycloocta-1c,5c-dien})\text{IrCl}]_2$ und als Cokatalysator 1,5-Cyclooctadien verwendet.

Das Alken der allgemeinen Formel III wird bevorzugt im Überschuß von 0,01 bis 100 Mol-% II, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Silankomponente der allgemeinen Formel II eingesetzt. Die Iridium-Verbindung der allgemeinen Formel IV liegt vorzugsweise in einer Konzentration von 1×10^{-6} bis 1×10^{-1} mol-%, insbesondere 1×10^{-4} bis 1×10^{-2} mol-%, bezogen auf die Silankomponente der allgemeinen Formel II vor. **Dien** wird vorzugsweise in einer Konzentration von 1×10^{-6} bis 1 mol-%, insbesondere 1×10^{-3} bis 1×10^{-1} mol-%, bezogen auf die Silankomponente der allgemeinen Formel II als Cokatalysator zugesetzt.

Das Verfahren kann in Anwesenheit oder in Abwesenheit von aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Falls aprotische Lösungsmittel verwendet werden, sind Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich von bis zu 120° C bei 0,1 MPa bevorzugt. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Ether, wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Diisopropylether, Diethylenglycoldimethylether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethylen; Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, n-Hexan, Hexan-Isomerengemische, Heptan, Oktan, Waschbenzin, Petrolether, Benzol, Toluol, Xylole; Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Diisopropylketon, Methylisobutylketon (MIBK) ; Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Propylpropionat, Ethylbutyrat, Ethylisobutyrat; Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol, oder Gemische dieser Lösungsmittel.

Als aprotisches Lösungsmittel kann im Verfahren auch das Zielprodukt der allgemeinen Formel I eingesetzt werden. Diese Verfahrensvariante ist bevorzugt.

Vorzugsweise wird das Verfahren bei einer Reaktionstemperatur von 60-100° C, besonders bevorzugt bei 75-85° C durchgeführt. Der Reaktionsdruck beträgt bevorzugt 0,2-1,5 MPa, besonders bevorzugt 0,4-0,5 MPa.

Beispielsweise werden die Reaktionskomponenten der allgemeinen Formel II einerseits und die Reaktionskomponenten der allgemeinen Formel III zusammen mit Iridium-Katalysator der allgemeinen Formel IV und gegebenenfalls im Gemisch mit dem Dien andererseits kontinuierlich in einen Schleifenreaktor zudosiert. In einer anderen Variante wird zum Einfahren des Reaktors das Zielprodukt der allgemeinen Formel I oder ein

zuvor genanntes Lösungsmittel zusammen mit Katalysator der allgemeinen Formel IV und gegebenenfalls Dien vorgelegt und eine Mischung aus Komponenten III und gegebenenfalls Dien einerseits sowie die Komponente der Formel II andererseits
5 kontinuierlich zudosiert. Die gemittelten Verweilzeiten der Reaktorinhalte liegen vorzugsweise bei 5 bis 60 Minuten, insbesondere bei 10 bis 40 Minuten, besonders bevorzugt 25 bis 30 Minuten.

10

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf.

In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders
15 angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20° C.

Beispiel 1

20 In einen auf 80° C temperierten und unter 0,4 MPa Druck stehenden Schleifenreaktor mit einem Reaktorvolumen von 1,4 l werden über jeweils eine Dosierpumpe Dimethylchlorsilan einerseits und eine Mischung von $2,7 \times 10^{-3}$ mol-% Di- μ -chloro-bis-[(cycloocta-1c,5c-dien)-iridium(I)] und 7×10^{-1} mol-% 1,5-
25 Cyclooctadien in Allylchlorid andererseits im molaren Verhältnis 1:1,05 Silan:Allylchlorid-Mischung mit einer Geschwindigkeit von 2,8 l/h (bezogen auf das Gesamt-Volumen der dosierten Komponenten) zudosiert. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur
30 Abtrennung des Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von >99% bezogen auf das Silan erhalten.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß der Reaktor bei 50° C und einem Druck von 0,2 MPa betrieben und die
5 Reaktanden in einer Menge von 2,1 l/h (bezogen auf das Gesamtvolumen der dosierten Komponenten) zudosiert wurden. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-
10 chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von >99% bezogen auf das Silan erhalten.

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß der Reaktor
15 bei 100° C und einem Druck von 1,0 MPa betrieben und die Reaktanden in einer Menge von 5,6 l/h (bezogen auf das Gesamtvolumen der dosierten Komponenten) zudosiert wurden. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des
20 Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von >99% bezogen auf das Silan erhalten.

Beispiel 4

25 Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß der Reaktor bei 130° C und einem Druck von 1,0 MPa betrieben und die Reaktanden in einer Menge von 5,6 l/h (bezogen auf das Gesamtvolumen der dosierten Komponenten) zudosiert wurden. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels
30 Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von >99% bezogen auf das Silan erhalten.

Beispiel 5

Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß die Reaktanden im molaren Verhältnis 1:1 Silan:Allylchlorid-Mischung zudosiert wurden. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von >99% bezogen auf das Silan erhalten.

10

Beispiel 6

Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß die Reaktanden im molaren Verhältnis 1:1,3 Silan:Allylchlorid-Mischung zudosiert wurden. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von >99% bezogen auf das Silan erhalten.

20

Beispiel 7

Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß 1×10^{-4} mol-% Di- μ -chloro-bis-[(cycloocta-1c,5c-dien)-iridium(I)] und 1×10^{-3} mol-% 1,5-Cyclooctadien eingesetzt wurden. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von >99% bezogen auf das Silan erhalten.

30

Beispiel 8

Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß Toluol als Lösungsmittel vor Dosierbeginn in den Reaktor vorgelegt wurde.

Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels
Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des
Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-
chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95%
5 in einer Reinheit von >99% bezogen auf das Silan erhalten.

Beispiel 9

Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle
des Schleifenreaktors ein Rohrreaktor eingesetzt wurde. Nach
10 destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels
Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des
Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-
chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95%
in einer Reinheit von >99% bezogen auf das Silan erhalten.

15

Beispiel 10

Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle
eines frisch zubereiteten Katalysator-/Cokatalysator-Gemischs
der bei der Abtrennung des Produkt erhaltene hochsiedende
20 Rückstand eingesetzt wurde. Nach destillativer Aufarbeitung der
Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des
Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses wurde
Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute
von 95% in einer Reinheit von >99% bezogen auf das Silan
25 erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Silan der allgemeinen Formel I

5



bei dem Silan der allgemeinen Formel II

10



mit Alken der allgemeinen Formel III



15

in Gegenwart von Iridiumverbindung der allgemeinen Formel IV als Katalysator



20

und freiem Dien als Cokatalysator kontinuierlich umgesetzt wird, wobei

25

R^1, R^2, R^3 einen einwertigen Si-C gebundenen, gegebenenfalls halogensubstituierten C_1 - C_{18} -Kohlenwasserstoff-, Chlor-, oder C_1 - C_{18} -Alkoxyrest,

30

R^4, R^5, R^6 ein Wasserstoffatom, einen einwertigen gegebenenfalls mit F, Cl, OR, NR_2 , CN oder NCO substituierten C_1 - C_{18} -Kohlenwasserstoff-, Chlor-, Fluor- oder C_1 - C_{18} -Alkoxyrest, wobei jeweils 2 Reste von R^4, R^5, R^6 gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen cyclischen Rest bilden können,

R ein Wasserstoffatom, einen einwertigen C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffrest und

Dien eine gegebenenfalls mit F, Cl, OR, NR₂, CN oder NCO substituierte C₄-C₅₀-Kohlenwasserstoffverbindung, die
5 mindestens zwei ethylenische C=C Doppelbindungen aufweist, bedeuten,
wobei die Reaktionstemperatur 30-200° C und der Reaktionsdruck 0,11-50,0 Mpa betragen.

10 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem R¹, R² und R³ C₁-C₆-Alkylreste oder C₁-C₆-Alkoxyreste sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem R⁵, R⁶ C₁-C₆-Alkylreste oder C₁-C₆-Alkoxyreste.

15

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem R⁴ ausgewählt wird aus den Resten Wasserstoff, Methyl, Ethyl.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, bei dem Dien in einer
20 Konzentration von 1x10⁻⁶ bis 1 mol-%, bezogen auf die Silankomponente der allgemeinen Formel II als Cokatalysator zugesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, bei dem die
25 Reaktionstemperatur 60-100° C beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, bei dem als Katalysator der allgemeinen Formel IV [(Cycloocta-1c,5c-dien)IrCl]₂ eingesetzt wird.

30

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, bei dem als Cokatalysator 1,5-Cyclooctadien eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/06204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F7/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP 1 201 671 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND) 2 May 2002 (2002-05-02) paragraphs '0005!', '0006!' --- | 1-8 |
| Y | DE 195 34 853 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 2 May 1996 (1996-05-02) column 2, line 25 - line 67 column 3, line 20 --- | 1-8 |
| Y | EP 1 156 052 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 21 November 2001 (2001-11-21) the whole document --- | 1-8 |
| A | EP 0 239 677 A (UNION CARBIDE CORP) 7 October 1987 (1987-10-07) the whole document ----- | 1-8 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 August 2003

Date of mailing of the international search report

27/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zellner, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/06204

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 1201671 | A | 02-05-2002 | DE 10053037 C1 | 17-01-2002 |
| | | | CN 1351015 A | 29-05-2002 |
| | | | EP 1201671 A1 | 02-05-2002 |
| | | | JP 2002179684 A | 26-06-2002 |
| | | | PL 350308 A1 | 06-05-2002 |
| | | | US 2002052520 A1 | 02-05-2002 |
| DE 19534853 | A | 02-05-1996 | DE 19534853 A1 | 02-05-1996 |
| | | | CA 2161181 A1 | 26-04-1996 |
| | | | JP 8208667 A | 13-08-1996 |
| | | | US 5616762 A | 01-04-1997 |
| | | | DE 59509258 D1 | 21-06-2001 |
| | | | EP 0709392 A1 | 01-05-1996 |
| EP 1156052 | A | 21-11-2001 | JP 2001322993 A | 20-11-2001 |
| | | | EP 1156052 A2 | 21-11-2001 |
| | | | US 2001053861 A1 | 20-12-2001 |
| EP 0239677 | A | 07-10-1987 | US 4658050 A | 14-04-1987 |
| | | | AT 49974 T | 15-02-1990 |
| | | | CA 1307287 C | 08-09-1992 |
| | | | DE 3668623 D1 | 08-03-1990 |
| | | | EP 0239677 A2 | 07-10-1987 |
| | | | JP 1635899 C | 31-01-1992 |
| | | | JP 2057076 B | 03-12-1990 |
| | | | JP 62230794 A | 09-10-1987 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06204

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F7/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | EP 1 201 671 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND) 2. Mai 2002 (2002-05-02) Absätze '0005!, '0006! | 1-8 |
| Y | DE 195 34 853 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 2. Mai 1996 (1996-05-02) Spalte 2, Zeile 25 - Zeile 67 Spalte 3, Zeile 20 | 1-8 |
| Y | EP 1 156 052 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 21. November 2001 (2001-11-21) das ganze Dokument | 1-8 |
| A | EP 0 239 677 A (UNION CARBIDE CORP) 7. Oktober 1987 (1987-10-07) das ganze Dokument | 1-8 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. August 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/08/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zellner, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06204

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 1201671 | A | 02-05-2002 | DE 10053037 C1 | 17-01-2002 |
| | | | CN 1351015 A | 29-05-2002 |
| | | | EP 1201671 A1 | 02-05-2002 |
| | | | JP 2002179684 A | 26-06-2002 |
| | | | PL 350308 A1 | 06-05-2002 |
| | | | US 2002052520 A1 | 02-05-2002 |
| DE 19534853 | A | 02-05-1996 | DE 19534853 A1 | 02-05-1996 |
| | | | CA 2161181 A1 | 26-04-1996 |
| | | | JP 8208667 A | 13-08-1996 |
| | | | US 5616762 A | 01-04-1997 |
| | | | DE 59509258 D1 | 21-06-2001 |
| | | | EP 0709392 A1 | 01-05-1996 |
| EP 1156052 | A | 21-11-2001 | JP 2001322993 A | 20-11-2001 |
| | | | EP 1156052 A2 | 21-11-2001 |
| | | | US 2001053861 A1 | 20-12-2001 |
| EP 0239677 | A | 07-10-1987 | US 4658050 A | 14-04-1987 |
| | | | AT 49974 T | 15-02-1990 |
| | | | CA 1307287 C | 08-09-1992 |
| | | | DE 3668623 D1 | 08-03-1990 |
| | | | EP 0239677 A2 | 07-10-1987 |
| | | | JP 1635899 C | 31-01-1992 |
| | | | JP 2057076 B | 03-12-1990 |
| | | | JP 62230794 A | 09-10-1987 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.